



IRW

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Masao MIYAMURA

GAU: 1753

SERIAL NO: 10/765,140

EXAMINER:

FILED: January 28, 2004

FOR: SPUTTERING APPARATUS, A MIXED FILM PRODUCED BY THE SPUTTERING APPARATUS  
AND A MULTILAYER FILM INCLUDING THE MIXED FILM

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS  
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e): Application No. Date Filed

☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
JAPAN	2003-020193	January 29, 2003

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Marvin J. Spivak

Registration No. 24,913

Joseph A. Scafetta, Jr.  
Registration No. 26,803

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 05/03)

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年   1 月 2 9 日  
Date of Application:

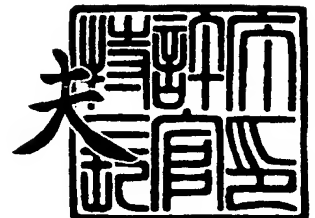
出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 0 2 0 1 9 3  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 3 - 0 2 0 1 9 3 ]

出      願      人            旭硝子株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 4 年   1 月 1 9 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 20020858

【提出日】 平成15年 1月29日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C23C 14/34

【発明者】

【住所又は居所】 福島県郡山市待池台 1 - 8 郡山西部第二工業団地 旭  
硝子郡山電材株式会社内

【氏名】 宮村 賢郎

【特許出願人】

【識別番号】 000000044

【氏名又は名称】 旭硝子株式会社

【代表者】 石津 進也

【電話番号】 03-3218-5645

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 042619

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

**【書類名】 明細書****【発明の名称】** スパッタ装置、混合膜、および多層膜**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

真空槽内に、回転可能に支持された円筒状の基板ホルダと、前記基板ホルダの外周面上に装着された基板とを有するスパッタ装置であって、

前記真空槽内に、前記基板上に成膜するための第 1 成膜エリアおよび第 2 成膜エリアを有し、第 1 成膜エリアには、第 1 カソードおよび第 1 カソードに保持された第 1 ターゲットからなる第 1 スパッタ源と、第 1 スパッタ源に隣り合う第 1 プラズマ発生器とを有し、第 2 成膜エリアには、第 2 カソードおよび第 2 カソードに保持された第 2 ターゲットからなる第 2 スパッタ源と、第 2 スパッタ源に隣り合う第 2 プラズマ発生器とを有し、

第 1 スパッタ源と第 1 プラズマ発生器とは相互に区画され、かつ第 2 スパッタ源と第 2 プラズマ発生器とは相互に区画されていることを特徴とするスパッタ装置。

**【請求項 2】**

真空槽内に、回転可能に支持された円盤状の基板ホルダと、前記基板ホルダの円盤上に装着された基板とを有するスパッタ装置であって、

前記真空槽内に、前記基板上に成膜するための第 1 成膜エリアおよび第 2 成膜エリアを有し、第 1 成膜エリアには、第 1 カソードおよび第 1 カソードに保持された第 1 ターゲットからなる第 1 スパッタ源と、第 1 スパッタ源に隣り合う第 1 プラズマ発生器とを有し、第 2 成膜エリアには、第 2 カソードおよび第 2 カソードに保持された第 2 ターゲットからなる第 2 スパッタ源と、第 2 スパッタ源に隣り合う第 2 プラズマ発生器とを有し、

第 1 スパッタ源と第 1 プラズマ発生器とは相互に区画され、かつ第 2 スパッタ源と第 2 プラズマ発生器とは相互に区画されていることを特徴とするスパッタ装置。

**【請求項 3】**

第 1 カソードおよび／または第 2 カソードが、AC 電源によりまたは DC パル

ス電源により交互に放電電圧を供給される1対のカソードである請求項1または2に記載のスパッタ装置。

【請求項4】

第1プラズマ発生器および／または第2プラズマ発生器は、マイクロ波放電により、または誘電結合型のもしくは容量結合型の高周波放電によりプラズマを発生させるプラズマ発生器である請求項1、2または3に記載のスパッタ装置。

【請求項5】

請求項1、2、3、4に記載のスパッタ装置を用いて、前記基板上に、下記の操作を繰り返すことにより製造される混合膜。

第1スパッタ源において第1ターゲットを構成する材料である導電性材料がスパッタ成膜され、成膜された膜が第1プラズマ発生器により反応せしめられ、ついで第2スパッタ源において第2ターゲット材料を格子する導電性材料がスパッタ成膜され、成膜された膜が第2プラズマ発生器により反応せしめられること。

【請求項6】

請求項5に記載の混合膜を含む多層膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、光学素子用の誘電体薄膜の製造に主として用いられるスパッタ装置、そのスパッタ装置により製造される混合膜、およびその混合膜を含む多層膜に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、光学素子用の誘電体薄膜に用いられる多層膜を製造する方法として、電子ビーム蒸着が多く用いられてきた。最近では、膜厚制御の精度が高く、かつ膜を安定的に形成できるスパッタ法の利用が増えてきている。

【0003】

前記多層膜の材料としては、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2$ などの酸化物が広く利用されているが、従来のスパッタ法では、これらの酸化物のスパッタイ-

ルドが小さく成膜速度が低いいため生産性が低いという問題があった。また、酸化物ターゲットは絶縁性であるため、高周波スパッタ法を用いる必要がある。しかし、高周波スパッタ法は装置コストが割高であり、かつ成膜速度が低いため生産性が低いという問題があった。

#### 【0004】

成膜速度を高くするためには、スパッタ速度の速い直流（DC）スパッタ法を利用することが考えられる。酸化物膜を形成するためには、成膜速度の観点から、金属ターゲットや不完全酸化物のターゲット（酸素が化学量論比より欠損したターゲット）と酸素ガスとを用いて成膜を行うDC反応性スパッタ法を利用できる。しかし、この場合には、成膜中にターゲット表面が酸素ガスにより酸化されて絶縁体となり、成膜速度が大きく低下したり放電が不安定化したりするため、放電状態を精度よく制御してターゲット表面を一定に保つ必要があった。

#### 【0005】

上記問題を解決するために、直流（AC）電源を用い1対のカソードに交互に放電電圧を供給してターゲット上への電荷蓄積を防いで放電の安定化とスパッタ速度の増大を図る、いわゆるダブルマグネトロンスパッタ法やツインマグネトロンスパッタ法が開示されている（例えば、特許文献1参照。）。

#### 【0006】

また、酸素ガスの代わりにプラズマを用いて酸化物膜を形成する方法も開示されている（例えば、特許文献2参照。）。しかし、特許文献2に記載されている方法では、ターゲット部とプラズマ供給部とが相互に区画されておらず、放電が結合しているため、成膜中にターゲット表面が酸素ガスにより絶縁体化し、成膜速度が大きく低下する問題を完全には解決できない。

#### 【0007】

また、近年の光学素子、特に光通信に用いられる種々のフィルタや発光素子などは、従来と比較して一段と高機能化が要求されている。例えば、薄膜干渉フィルタにおいては、通常、高屈折率膜と低屈折率膜とを交互に積層したものが主として用いられるが、高屈折率膜と低屈折率膜とのみを交互に積層したのでは、フィルタ特性にリップルが発生するという問題が生じる。この問題を解決するため

に、高屈折率膜の屈折率と低屈折率膜の屈折率との中間の屈折率を有する中間層を、多層膜中に複数層積層することが提案されている。この中間層を設けることにより、リップルを消失させたり全体の層数を減少させたりすることができる。しかし、上記中間層を製造するためには、高屈折率膜や低屈折率膜とは異なる屈折率を有する材料をターゲットとして用いる必要があり、ターゲット交換等の作業負担の増大や装置の大型化などのコストアップが問題となる。

#### 【0008】

上記問題を解決するために、高屈折率材料と低屈折率材料とを混合した混合膜を、中間層としての所望の屈折率を呈するように成膜できれば、中間層を成膜するためのターゲットが不要となり、作業の煩雑さが軽減されるとともに、コストも削減できる。また、前記中間層を複数層積層することにより、少ない層数で要求される高度な光学特性を有する多層膜を製造でき、大幅に生産性が向上する。

#### 【0009】

例えば、前記混合膜を成膜する方法として、適当な2種のターゲットを同時に放電させ、この2種の材料を混合させて混合膜を形成する、いわゆるコスパッタ法が知られている（例えば、非特許文献1参照。）。しかし、屈折率の異なる材料をコスパッタ法により混合して任意の屈折率を有する中間層を製造したり、前記中間層を有する多層膜を製造したりすることは、歩留まりや再現性の点で量産化には問題が多かった。

#### 【0010】

また、放電の安定化と成膜速度の高速化のために、ダブルマグネトロンスパッタ法やツインマグネトロンスパッタ法を用いたコスパッタ法を用いることもできる。しかし、このコスパッタ法では、複数の異なる材質のターゲットに対して安定な放電条件および高い成膜速度を同一の真空槽内で、かつ同時に実現させる必要があるが、このような条件は必ずしも存在するとは限らず、また個々のターゲットに対する最適条件からは外れるため、再現性よく成膜を行うことは困難であった。

#### 【0011】

また、成膜速度を高めるために、最初に金属の1原子層程度の薄い膜をスパッ

タ法により成膜して、これを物理的に離間した酸素ガスプラズマにより効率よく酸化して酸化物を形成するいわゆるメタモード法またはラディカルアシストスパッタ法といわれる高速の混合膜の製造方法が開示されている（例えば、特許文献3参照。）。

#### 【0012】

このメタモード法またはラディカルアシストスパッタ法を用いる場合のスパッタ装置を、図3を用いて説明する。図3は、特許文献3に記載されたスパッタ装置の構成を示した平面模式図であり、このスパッタ装置300は、真空槽101内に、円筒状の基板ホルダ109と基板ホルダ109の外周面上に設けられた基板110とを有し、各基板110が基板ホルダ109の中心軸を回転中心として回転可能に支持された構造からなる。

#### 【0013】

真空槽101の内部には、第1カソード121および第1カソード121の前に設置された第1ターゲット131からなる第1スパッタ源135と、第2カソード122および第2カソード122の内方に設置された第2ターゲット132からなる第2スパッタ源136と、両スパッタ源135・136に離間してプラズマ発生器151とが設置されている。また、第1スパッタ源135および第2スパッタ源136の成膜方向には、成膜を開始・停止させるための第1シャッタ141および第シャッタ142が設けられている。さらに、真空槽101内には、各スパッタ源とプラズマ発生器とを分離させるための仕切り板（遮蔽板）171および172が設けられている。

#### 【0014】

図3のスパッタ装置300により混合膜を成膜する場合には、第1スパッタ源135および第2スパッタ源136により金属が混合した膜を基板上に形成させた後、プラズマ発生器51により形成された反応性ガス、例えば酸素とこの金属が混合した膜とを反応させて酸化物膜を形成させる必要がある。

#### 【0015】

しかし、金属の酸化の度合いは金属材料の反応性に依存するところが大きく、酸化させるための反応性ガスとの反応性が大きく異なる2種の金属を酸化させて



酸化物混合膜を製造する場合には、材料の選択に対する制約が大きい。すなわち、反応性の高い金属は十分に酸化されて、化学量論的に完全な組成の酸化物になるが、反応性の低い金属は十分に酸化されずに還元状態のまま残り、両者それぞれが同時に化学量論的に完全な組成からなる酸化物混合膜とすることは困難であった。このため、形成される酸化物混合膜が消衰係数の大きい吸収のある膜になったり、混合比から予想される屈折率が大きく設計値から外れたり、または両金属を完全に酸化させるために成膜速度が低下したりする問題があった。

#### 【0016】

##### 【特許文献1】

特開平4-325680号公報

##### 【特許文献2】

特表平8-511830号公報

##### 【特許文献3】

特開平11-279758号公報

##### 【非特許文献1】

R. Laird、他1名、「Cosputtered films of mixed  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 」, J. Vac. Sci. Technol. 1992年, A10(4), p. 1908-1912

#### 【0017】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、成膜速度を低下させることなく、化学量論的に完全な組成を有し、かつ設計値と合致した屈折率を有する混合膜を製造するスパッタ装置、前記スパッタ装置より製造される混合膜、および前記混合膜を含み、設計値と合致した特性、例えば反射性能を有する多層膜を提供することを目的とする。

#### 【0018】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は、真空槽内に、回転可能に支持された円筒状の基板ホルダと、前記基板ホルダの外周面上に装着された基板とを有するスパッタ装置であって、前記真空槽内に、前記基板上に成膜するための第1成膜エリアおよび第2成膜エリアを

有し、第1成膜エリアには、第1カソードおよび第1カソードに保持された第1ターゲットからなる第1スパッタ源と、第1スパッタ源に隣り合う第1プラズマ発生器とを有し、第2成膜エリアには、第2カソードおよび第2カソードに保持された第2ターゲットからなる第2スパッタ源と、第2スパッタ源に隣り合う第2プラズマ発生器とを有し、第1スパッタ源と第1プラズマ発生器とは相互に区画され、かつ第2スパッタ源と第2プラズマ発生器とは相互に区画されていることを特徴とするスパッタ装置を提供する。

#### 【0019】

また、本発明は、真空槽内に、回転可能に支持された円盤状の基板ホルダと、前記基板ホルダの円盤上に装着された基板とを有するスパッタ装置であって、前記真空槽内に、前記基板上に成膜するための第1成膜エリアおよび第2成膜エリアを有し、第1成膜エリアには、第1カソードおよび第1カソードに保持された第1ターゲットからなる第1スパッタ源と、第1スパッタ源に隣り合う第1プラズマ発生器とを有し、第2成膜エリアには、第2カソードおよび第2カソードに保持された第2ターゲットからなる第2スパッタ源と、第2スパッタ源に隣り合う第2プラズマ発生器とを有し、第1スパッタ源と第1プラズマ発生器とは相互に区画され、かつ第2スパッタ源と第2プラズマ発生器とは相互に区画されていることを特徴とするスパッタ装置を提供する。

#### 【0020】

本発明のスパッタ装置の好ましい態様では、第1カソードおよび／または第2カソードが、AC電源によりまたはDCパルス電源により交互に放電電圧を供給される1対のカソードである。

#### 【0021】

本発明のスパッタ装置の別の好ましい態様では、第1プラズマ発生器および／または第2プラズマ発生器は、マイクロ波放電により、または誘電結合型のもしくは容量結合型の高周波放電によりプラズマを発生させるプラズマ発生器である。

#### 【0022】

また、本発明は、前記スパッタ装置を用いて、前記基板上に、下記の操作を繰

り返すことにより製造される混合膜を提供する。

第1スパッタ源において第1ターゲットを構成する材料である導電性材料がスパッタ成膜され、成膜された膜が第1プラズマ発生器により反応せしめられ、ついで第2スパッタ源において第2ターゲット材料を格子する導電性材料がスパッタ成膜され、成膜された膜が第2プラズマ発生器により反応せしめられること。

#### 【0023】

また、本発明は、前記混合膜を含む多層膜を提供する。

#### 【0024】

#### 【発明の実施の形態】

以下、添付図面に従って本発明のスパッタ装置、前記スパッタ装置により製造される混合膜および前記混合膜を含む多層膜の好ましい実施形態について説明する。

#### 【0025】

図1は本発明の実施形態に係るスパッタ装置の構成を示す平面模式図であり、図2は本発明の別の実施形態に係るスパッタ装置の構成を示す平面模式図である。

#### 【0026】

図1に示したスパッタ装置100は、真空槽1内に、円筒状の基板ホルダ9と基板10とを備える。基板ホルダ9は円筒状を呈しており、基板10は基板ホルダ9の外周面上に設けられていて、各基板10が基板ホルダ9の中心軸を回転中心として回転可能に支持されている。

#### 【0027】

反応室となる真空槽1は、図示しない排気用ポンプと連結され、真空槽1を排気用ポンプによって吸引することによりスパッタに必要な低圧を得ることができる。また、真空槽1には、図示しないスパッタガスを供給するためのガス供給手段やローディング用ドアが設けられている。また、真空槽1には、真空槽1内の圧力調整のための排気ポート83、84が設けられている。

#### 【0028】

図1に示したように、基板ホルダ9は図示しない回転駆動装置により一定速度

(例えば、100rpm)で矢印方向に回転する。真空槽1の内部には、第1成膜エリアAと第2成膜エリアBとがあり、基板ホルダ9が回転することにより各々異なった種類の膜を基板10上に成膜できるようになっている。例えば、第1成膜エリアAで低屈折率膜を成膜し、第2成膜エリアBで高屈折率膜を成膜できる。

#### 【0029】

第1成膜エリアAには、第1スパッタ源35と第1プラズマ発生器51とが設置されている。第1スパッタ源35は、第1カソード21および第1ターゲット31からなり、第1ターゲット31が第1カソード21に保持されて第1カソード21が基板ホルダ9の外周面に対面するように設置されている。第1プラズマ発生器51は第1スパッタ源35に隣り合って設置されており、マイクロ波放電によってプラズマを発生させる。第1カソード21は、AC電源またはDCパルス電源で1対のカソードに交互に放電電圧を供給してターゲット上への電荷蓄積を防いで放電の安定化とスパッタ速度の増大を図る、いわゆるダブルマグネトロンカソードであってもよい。また、プラズマ発生器に用いられるプラズマ発生のためのマイクロ波放電としては、放電密度の高いマイクロ波放電であるECR放電を用いたり、また、マイクロ波放電の代わりに誘電結合型のまたは容量結合型の高周波放電を用いたりできる。

#### 【0030】

この第1成膜エリアAにおいては、基板ホルダ9が回転することにより、まず、第1スパッタ源35で第1ターゲット31を構成する導電性材料が基板上に成膜され、次いで、成膜された膜が隣り合う第1プラズマ発生器51により反応せしめられることにより誘電体膜を形成する。なお、基板ホルダ9の回転方向は、時計周りであっても、反時計周りであってもよく、上下方向に回転する場合であってもよい。

#### 【0031】

第1スパッタ源35と第1プラズマ発生器51とは、隣り合っているものの、相互に区画されていることが必要である。隣り合うとは、完全に隣り合っていることを意味するものではなく、成膜に影響する装置が間に設置されていないこ

とを意味する。また、相互に区画されているとは、第1プラズマ発生器51から発生した反応性ガスが第1ターゲット31の放電に影響を与えるほどは拡散せず、安定的にスパッタ成膜が可能であるように離れて配置していることを意味する。そのためには、後述するような仕切り板61、雰囲気分離カバー71や排気ポート81等の分離手段を設けることが好ましい。

### 【0032】

第1スパッタ源35と第1プラズマ発生器51の間には仕切り板61が設置されており、第1プラズマ発生器51より分解発生した反応性ガスが第1ターゲット31の表面を汚染してターゲット表面を絶縁体化することを防止している。また、第1プラズマ発生器51と真空槽1の間には雰囲気分離カバー71が設置されており、第1プラズマ発生器51より分解発生した反応性ガスによる真空槽1内の汚染を防止している。また、第1プラズマ発生器51の後部には排気ポート81が設置されており、第1プラズマ発生器51より分解発生した反応性ガスを効果的に排気することにより真空槽1内の汚染を防止している。また、仕切り板61および雰囲気分離カバー71は、スパッタ放電とプラズマ放電との間の電氣的な干渉による放電の不安定化を抑制する効果もある。また、第1スパッタ源35の成膜方向に第1シャッタ41が設置され、成膜を容易に開始・停止できる。

### 【0033】

図1においては、真空槽1内の第1成膜エリアAとは離れた位置に、第1成膜エリアとは異なる領域である第2成膜エリアBが設置されており、第1成膜エリアAと同様に、第2カソード22および第2ターゲット32からなる第2スパッタ源36、第2シャッタ42、第2プラズマ発生器52、仕切り板62、雰囲気分離カバー72、排気ポート82が設置されている。また、第1スパッタ源35と同様、第2スパッタ源36と第2プラズマ発生器52とは、相互に区画されていることが必要である。第1ターゲットの材料と第2ターゲットの材料とは、同じであってもよく、異なる材質からなっているものでもよい。

### 【0034】

なお、図1では、第1成膜エリアと第2成膜エリアの2つのエリアが存在する

スパッタ装置について説明したが、さらに第3成膜エリア、第4成膜エリアを含んでもよい。

#### 【0035】

さらに、図1では、円筒形状を有する基板ホルダ9の外周部に複数枚の基板10が装着される例を示した。しかし、基板の直径または一辺の長さが6インチ（152.4mm）を超える大型基板が用いられる場合には、図2に示すような円盤状の基板ホルダ9を用い、基板10を基板ホルダ9の円盤上に装着することが、成膜された膜の膜厚や膜質の安定性の観点から好ましい。

#### 【0036】

図2におけるスパッタ装置200においては、円盤状の基板ホルダ9の上に、基板10が設けられ、基板ホルダ9が矢印方向に回転することにより、基板10上に成膜する構造となっている。また、図1におけるスパッタ装置100と同様に、第1成膜エリアAおよび第2成膜エリアBを有している。なお、図1と同じ部位については同じ符号を付して説明を省略する。

#### 【0037】

次に、図1または図2のスパッタ装置を用いて相対的に低い屈折率を有する誘電体膜（以下、相対的に低い屈折率を有する誘電体膜をL膜という。）を成膜する場合について説明する。ここで誘電体膜とは、酸化物膜、窒化物膜、酸窒化物膜、フッ化物膜などを意味する。L膜としては、具体的には、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiN}_x\text{O}_y$ （ $0 < x < y$ ）などが挙げられる。また、スパッタ成膜するターゲット材料としてはDCスパッタが可能な導電性材料を用いることが成膜速度の点から好ましく、具体的には、Siや酸素欠損型の材料である $\text{SiO}_x$ （ $1 < x < 2$ ）などが挙げられる。ここでは、L膜の一種である $\text{SiO}_2$ 膜を単層で図1のスパッタ装置100を用いて成膜する場合について説明する。

#### 【0038】

図1において、第1ターゲット31にSiターゲットを設置する。このSiターゲットを構成する材料は、所要の導電性を確保するために、B（ホウ素）がドーパされた導電性結晶である。基板ホルダ9に基板10を装着し、真空槽1内を $10^{-4}\text{Pa}$ 以下に高真空排気する。ついで、基板ホルダ9を所定の回転数、例

例えば 100 rpm に保持し、第 1 シャッタ 41 を閉じたまま Ar ガスを導入し、第 1 カソード 21 に DC 電力を供給し、第 1 ターゲット 31 のスパッタを開始する。前記回転数は成膜速度の観点からできるだけ高い方が好ましいが、機械的な信頼性の点で 100 ~ 300 rpm であることが好ましい。

#### 【0039】

ついで、第 1 シャッタ 41 を閉じたまま第 1 プラズマ発生器 51 に酸素ガスを導入し、マイクロ波放電の一種である ECR 放電により酸素ガスプラズマを発生させ、基板 10 上に酸素ガスプラズマを拡散させる。これらの前準備により、Si ターゲットの表面のコンディショニング（クリーニングと安定化）と反応性ガスによる基板の洗浄（主に有機物の除去）とを同時に行うことができる。

#### 【0040】

Si ターゲットの放電電流および電圧が一定となり、ターゲット表面が安定したところで、基板ホルダ 9 を図 1 の矢印方向に回転させたまま、第 1 シャッタ 41 を開け、基板 10 上にスパッタ成膜を開始する。まず、第 1 ターゲットを構成する材料である Si 金属がスパッタされて Si 金属膜が成膜され、その後第 1 プラズマ発生器 51 から発生した酸素ガスプラズマにより Si 金属膜が酸化され、上記成膜および酸化が交互に行われることによって、基板 10 上に L 膜である SiO<sub>2</sub> 膜が積層される。この SiO<sub>2</sub> 膜の膜厚が所定の膜厚になったところで第 1 シャッタ 41 を閉じ成膜を停止する。

#### 【0041】

一度（1 回転）にスパッタ成膜される Si 金属層の厚さが、第 1 プラズマ発生器 51 における酸化反応を完全に進行させる観点から、ほぼ 1 原子層程度以内となるように、第 1 カソード 21 に供給する電力および基板ホルダ 9 の回転数を設定する。例えば、Si 金属膜であれば、1 原子層とは 0.15 nm 程度の厚さであり、第 1 カソード 21 に供給する電力は 1 ~ 10 W/cm<sup>2</sup> である。このとき、第 1 プラズマ発生器 51 で生成される酸素プラズマの密度は、酸化反応を完全に進行させて化学量論的に完全な組成を有する酸化物膜を得るためには高い方がよいが、隣り合う第 1 ターゲット 21 表面への反応性ガス（酸素）汚染を防いで安定なスパッタ放電を得るためには、低く抑えた方がよい。よって、使用する酸

素ガス流量およびプラズマ発生のためのマイクロ波や高周波のパワーは、膜質と成膜速度とのバランスにより実験的に決めることが好ましい。

#### 【0042】

プラズマ発生器で分解発生する励起酸素などの反応性ガスの拡散・汚染による隣接ターゲット表面の絶縁体化と、その結果として発生する放電の不安定化とを抑制する方法として、第1プラズマ源35と第1プラズマ発生器51との間を仕切り板61により仕切る方法が有用である。また、第1プラズマ発生器51と真空槽1との間には雰囲気分離カバー71が設置されており、第1プラズマ発生器51より分解発生した反応性ガスの拡散を防止している。さらに、第1プラズマ発生器51の後部には排気ポート81が設置されており、第1プラズマ発生器51より分解発生した反応性ガスを効果的に排気することにより反応性ガスの拡散を防止している。また、AC放電を利用するいわゆるダブルマグネトロンスパッタ法やツインマグネトロンスパッタ法を利用することにより、反応性ガスの拡散による影響を最小限に抑えることが可能となる。

#### 【0043】

前記反応性ガスの種類としては、酸化や窒化を効率よくかつ精度よく行うことができる点、反応により形成される誘電体の光学特性を良好にできる点で、酸素、窒素、二酸化炭素、二酸化窒素、アンモニア、水、水素などが好適に用いられる。

#### 【0044】

このようにして、図1のスパッタ装置100によりL膜である $\text{SiO}_2$ 膜の成膜を行うことができる。なお、図2のスパッタ装置200においても、前述したような図1のスパッタ装置100と同様の方法を用いて、 $\text{SiO}_2$ 膜の成膜を行うことができる。

#### 【0045】

次に、図1または図2のスパッタ装置を用いて相対的に高い屈折率を有する誘電体膜（以下、相対的に高い屈折率を有する誘電体膜をH膜という。）を成膜する方法について説明する。H膜としては、具体的には、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{CeO}_2$ などが挙げられ



る。また、誘電体膜を形成するためにスパッタ成膜するターゲットを構成する材料としては導電性材料を用いることが成膜速度の点から好ましく、具体的には、Ti、Ta、Nb、Hf、Zr、Y、Zn、Ceや酸素欠損型の材料である $TiO_x$  ( $1 < x < 2$ ) などが挙げられる。そして、前述したような $SiO_2$ 膜の成膜と同様な方法を用いて $TiO_2$ 膜を単層で成膜することができる。

#### 【0046】

すなわち、図1において、第2ターゲット32に金属Tiターゲットを設置する。基板ホルダ9に基板10を装着し、真空槽1内を $10^{-4}$  Pa以下に高真空排気する。ついで、基板ホルダ9を所定の回転数、例えば100 rpmに保持し、第2シャッタ42を閉じたままArガスを導入し、第2カソード22にDC電力を供給し、第2ターゲット32のプレスパッタを開始する。前記回転数は成膜速度の観点からできるだけ高い方が好ましいが、機械的な信頼性の点で、100～300 rpmであることが好ましい。

#### 【0047】

ついで、第2シャッタ42を閉じたまま第2プラズマ発生器52に酸素ガスを導入し、ECR放電により酸素ガスプラズマを発生させ、基板10上に酸素ガスプラズマを拡散させる。これらの前準備により、Tiターゲットの表面のコンディショニング（クリーニングと安定化）と反応性ガスによる基板の洗浄（主に有機物の除去）とを同時に行うことができる。

#### 【0048】

Tiターゲットの放電電流および電圧が一定となり、ターゲット表面が安定したところで、基板ホルダ9を図1の矢印方向に回転させたまま、第2シャッタ42を開け、基板10上にスパッタ成膜を開始する。まず、第2ターゲットを構成する材料であるTi金属がスパッタされてTi金属膜が成膜され、その後第2プラズマ発生器52から発生した酸素ガスプラズマによりTi金属膜が酸化され、上記成膜および酸化が交互に行われることによって、基板10上にH膜である $TiO_2$ 膜が積層される。この $TiO_2$ 膜の膜厚が所定の膜厚になったところで第2シャッタ42を閉じ成膜を停止する。

#### 【0049】

H膜であってもL膜のときと同様に、第2プラズマ発生器52における酸化反応が完全に進行させる観点から、一度（1回転）にスパッタ成膜されるTi金属層の厚さがほぼ1原子層程度以内となるように第2カソード22に供給する電力および回転ホルダ9の回転数を設定する。例えば、Ti金属膜であれば、1原子層とは0.1nm程度であり、第1カソード21に供給する電力は0.5～5W/cm<sup>2</sup>である。また、図1と同様に、図2のスパッタ装置においても、同様にTi金属膜を成膜することができる。

#### 【0050】

さらに、図1のスパッタ装置を用いてL膜とH膜との混合膜（以下、L膜とH膜との混合膜をM膜という。）であるSiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>混合膜を成膜する場合について説明する。まず、第1ターゲット31にL膜の材料となるSi（Bドーパの導電性結晶）金属ターゲットを設置し、第2ターゲット32にH膜の材料となるTi金属ターゲットを設置する。基板ホルダ9に基板10を装着し、真空槽1内を10<sup>-4</sup>Pa以下に高真空排気する。ついで、基板ホルダ9を所定の回転数、例えば100rpmに保持し、第1シャッタ41および第2シャッタ42を閉じたままArガスを導入し、第1カソード21および第2カソード22に電力を供給し、プレスパッタを開始する。

#### 【0051】

ついで、第1シャッタ41および第2シャッタ42を閉じたまま第1プラズマ発生器51および第2プラズマ発生器52に酸素ガスを導入した後、ECR放電により酸素ガスプラズマを発生させ、基板10上に拡散させる。

#### 【0052】

両ターゲットの放電電流および電圧が一定となり、両ターゲット表面が安定したところで、基板ホルダ9を図1の矢印方向に回転させたまま、第1シャッタ41および第2シャッタ42を同時に開け、基板10上にスパッタ成膜を開始する。まず、第1ターゲットを構成する材料であるSi金属膜がスパッタ成膜され、その後第1プラズマ発生器51によりSi金属膜が酸化され、基板10上にL膜であるSiO<sub>2</sub>膜が1層成膜される。このとき、第1プラズマ発生器51における酸化反応によりSi金属が完全に酸化されるようにプラズマ密度の調整を行う

## 【0053】

続いて、第2ターゲットを構成する材料であるTi金属がスパッタされTi金属膜が成膜され、その後第2プラズマ発生器52によりTi金属膜が酸化され、SiO<sub>2</sub>膜上にH膜であるTiO<sub>2</sub>膜が1層成膜される。このとき、第2プラズマ発生器52における酸化反応によりTi金属が完全に酸化されるようにプラズマ密度の調整を行う。

## 【0054】

上記SiO<sub>2</sub>膜の成膜・酸化およびTiO<sub>2</sub>膜の成膜・酸化が基板ホルダ9の回転により交互に行われることによって、2種の酸化物が混合し、基板10上にM膜であるSiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>混合膜が成膜される。このとき、TiO<sub>2</sub>膜およびSiO<sub>2</sub>膜の各々の1層の膜厚は、問題とする光の波長に比べてはるかに薄く、その厚さは1原子層程度であるため、TiO<sub>2</sub>膜およびSiO<sub>2</sub>膜が積層されていくことによりTiO<sub>2</sub>原子およびSiO<sub>2</sub>原子が均等に混合し、原子レベルで均一な2つの化学量論的に完全な組成を有する酸化物が混合したSiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>混合膜が形成される。また、この混合膜の屈折率は、両者の混合比（組成比）によって決まる値とほぼ一致する。

## 【0055】

このとき、第1カソード21および第2カソード22に供給する電力の比を相対的に変化させることにより、両酸化物の混合比（組成比）を制御できる。また、両酸化物の混合比を変更することにより、任意の屈折率を持つM膜を成膜することができる。

## 【0056】

例えば、L膜がSiO<sub>2</sub>膜（屈折率：1.46）、H膜がTiO<sub>2</sub>膜（屈折率：2.36）、M膜がSiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>混合膜である場合であって、真空槽1内の設置条件が第1成膜エリアAと第2成膜エリアBとで同じである場合、第1カソード21（Si）および第2カソード22（Ti）に供給する電力の比を1：1（電力の比とは、電力の絶対値の比を意味するものではなく、単膜を形成する場合の電力を1とした場合の電力の比を表す。以下同じ。）程度とすること

より、屈折率が1.91の膜を形成できる。また、第1カソード21 (Si) および第2カソード22 (Ti) に供給する電力の比を3:1程度とすることにより、屈折率が1.69の膜を形成できる。前記電力の比は装置の特性などより、実験的に決定される。

#### 【0057】

また、H膜、L膜およびM膜を基板上に積層することにより、所望の光学特性を有する混合膜を含む多層膜を形成することができる。H膜およびL膜が交互に積層された多層膜中に中間層であるM膜を設けることにより、リップルを消失させたり全体の層数を減少させたりすることができる。また、高屈折率材料と低屈折率材料とを混合したM膜を、中間層としての所望の屈折率を呈するように成膜できれば、中間層を成膜するためのターゲットが不要となり、作業の煩雑さが軽減されるとともに、コストも削減できる。また、前記中間層を複数層積層することにより、少ない層数で要求される高度な光学特性を有する多層膜を製造でき、大幅に生産性が向上する。

#### 【0058】

本発明の装置により成膜された膜は化学量論的に完全な組成を有するため、所望の性能を有する設計どおりの多層膜を製造することも容易となる。例えば、ガラス基板上にM<sub>1</sub>膜、M<sub>2</sub>膜 (M<sub>1</sub>膜およびM<sub>2</sub>膜は、屈折率の異なるM膜を示す。)、H膜、L膜と順に積層したルゲートフィルタなどが混合膜を有する多層膜の具体例として挙げられる。

#### 【0059】

本発明に用いられる基板は、特に限定されず、ガラス基板、石英基板などが好ましく用いられる。また、本発明における多層膜付き基板 (多層膜素子) は、ディスプレイ、プロジェクタ、照明器具、各種カメラレンズ用の部品等の用途に使用される低反射膜、エッジフィルタ (赤外線反射フィルタ、紫外線反射フィルタ、赤外紫外線反射フィルタ、可視光反射フィルタ等)、偏光フィルタなどに有用である。特に、ルゲートフィルタは、リップルの少ないスムーズで急峻な周波数依存性を示し、設計の自由度が高いため、透過光または反射光の波長を選択できる光学多層膜干渉フィルタとして有用である。

## 【0060】

## 【実施例】

以下に実施例を用いて、本発明について詳細に説明する。ただし、本発明はこれに限定されない。

下記の構造を有する4層のAR（低反射）膜を後述する方法で成膜し、評価する。

## 【0061】

## 1) 4層AR膜の構造

4層AR膜の構造：ガラス基板／M<sub>1</sub>膜／M<sub>2</sub>膜／H膜／L膜

ここでガラス基板、M<sub>1</sub>膜、M<sub>2</sub>膜、H膜、L膜とは下記のとおりであり、膜厚は光学的膜厚を示す。

(a) ガラス基板：BK7（商品名：ホウケイ酸ガラス）、屈折率＝1.52、直径125mm×厚さ0.525mmの大きさ

(b) M<sub>1</sub>膜：SiO<sub>2</sub>とTiO<sub>2</sub>との混合膜、屈折率＝1.69、膜厚＝106nm

(c) M<sub>2</sub>膜：SiO<sub>2</sub>とTiO<sub>2</sub>との混合膜、屈折率＝1.91、膜厚＝95nm

(d) H膜：TiO<sub>2</sub>膜、屈折率＝2.36、膜厚＝122nm

(e) L膜：SiO<sub>2</sub>膜、屈折率＝1.46、膜厚＝94nm

また、上記構造を有する反射防止膜は、各膜が化学量論的に完全な酸化物であれば、光学的な計算より波長450～700nmの可視光全領域にわたって反射率が0.5%以内になることがわかっている。

## 【0062】

## 2) 例1（実施例）

図1に示すスパッタ装置を用いて4層AR膜を成膜する。まず、第1ターゲット31にSi（Bドーパの導電性結晶）ターゲットを設置し、第2ターゲット32にTi金属ターゲットを設置する。基板ホルダ9にガラス基板10を装着し、真空槽1内を $5 \times 10^{-5}$ Paに高真空排気する。ついで、基板ホルダ9を100rpmで回転させ、第1シャッタ41および第2シャッタ42を閉じたままA

r ガスを  $50\text{ cm}^3/\text{分}$  導入し、プレスパッタを開始する (S i ターゲットおよび T i ターゲットへ供給する電力の比は 3 : 1。)。ついで、第 1 シャッタ 4 1 および第 2 シャッタ 4 2 を閉じたまま第 1 プラズマ発生器 5 1 および第 2 プラズマ発生器 5 2 に酸素ガスをそれぞれ  $100\text{ cm}^3/\text{分}$  導入した後、第 1 プラズマ発生器 5 1 および第 2 プラズマ発生器 5 2 にマイクロ波電力を加えて酸素ガスプラズマを発生させ、基板 10 上に拡散させる。このときの真空槽 1 内の圧力は  $0.3\text{ Pa}$  である。

#### 【0063】

両ターゲットの放電電流および電圧が一定となり、両ターゲット表面が安定したところで、基板ホルダ 9 を図 1 の矢印方向に回転させたまま、第 1 シャッタ 4 1 および第 2 シャッタ 4 2 を開け、ガラス基板上にスパッタ成膜を開始する。まず、第 1 ターゲットを構成する材料である S i 金属を基板上にスパッタ成膜し、その後第 1 プラズマ発生器 5 1 において S i 金属を酸化し、ガラス基板上に L 膜である S i O<sub>2</sub> 膜を成膜する。続いて、第 2 ターゲットを構成する材料である T i 金属をスパッタ成膜し、その後第 2 プラズマ発生器 5 2 において T i 金属を酸化し、H 膜である T i O<sub>2</sub> 膜を S i O<sub>2</sub> 膜上に積層する。このとき、各膜の膜厚は 1 原子層程度の非常に薄い膜であるため、原子レベルで均一な 2 つの酸化物からなる S i O<sub>2</sub> - T i O<sub>2</sub> 混合膜が形成される。膜厚が  $106\text{ nm}$  に達するまでスパッタ成膜を継続し、 $106\text{ nm}$  に達したところで、第 1 シャッタ 4 1 および第 2 シャッタ 4 2 を閉め、M<sub>1</sub> 膜の成膜を停止する。

#### 【0064】

ついで、第 1 カソード 2 1 の電力および第 2 カソード 2 2 の電力を変更し (S i ターゲットと T i ターゲットへ供給する電力の比は 1 : 1。)、第 1 シャッタ 4 1 および第 2 シャッタ 4 2 を開け、M<sub>2</sub> 膜の成膜を開始する。M<sub>2</sub> 膜の場合でも、M<sub>1</sub> 膜と同様に、各膜の膜厚は 1 原子層程度の非常に薄い膜であるため、原子レベルで均一な 2 つの酸化物からなる S i O<sub>2</sub> - T i O<sub>2</sub> 混合膜が形成される。膜厚が  $95\text{ nm}$  に達したところで、第 1 シャッタ 4 1 および第 2 シャッタ 4 2 を閉め、M<sub>2</sub> 膜の成膜を停止する。

#### 【0065】

次に、第1シャッタ41を閉めたまま、第2シャッタ42を開け、H膜の成膜を開始する。膜厚が122 nmに達したところで、第2シャッタ42を閉め、H膜の成膜を停止する。

#### 【0066】

最後に、第2シャッタ42を閉めたまま、第1シャッタ41を開け、L膜の成膜を開始する。膜厚が94 nmに達したところで、第1シャッタ41を閉め、L膜の成膜を停止する。以上の方法により、4層AR膜が製造される。

#### 【0067】

##### 3) 例2 (比較例)

図3に示すスパッタ装置を用いて4層AR膜を成膜する。まず、第1ターゲット131にSi (Bドープの導電性結晶) ターゲットを設置し、第2ターゲット132に金属Tiのターゲットを設置する。基板ホルダ109にガラス基板110を装着し、真空槽101内を $10^{-5}$  Paに高真空排気する。ついで、基板ホルダ109を100 rpmで回転させ、第1シャッタ141および第2シャッタ142を閉じたままArガスを $50\text{ cm}^3/\text{分}$ 導入し、プレススパッタを開始する (SiターゲットとTiターゲットへ供給する電力の比は3:1。)。ついで、第1シャッタ141および第2シャッタ142を閉じたまま、プラズマ発生器151に酸素ガスをそれぞれ $100\text{ cm}^3/\text{分}$ 導入した後、プラズマ発生器151にマイクロ波電力を加えてECR放電により酸素ガスプラズマを発生させ、基板110上に拡散させる。

#### 【0068】

両ターゲットの放電電流および電圧が一定となり、両ターゲット表面が一定となったところで、基板ホルダ109を図3の矢印方向に回転させたまま、第1シャッタ141および第2シャッタ142を開け、ガラス基板110上にスパッタ成膜を開始する。まず、第1ターゲットを構成する材料であるSi金属を基板上にスパッタ成膜し、その後第2ターゲットを構成する材料であるTi金属をスパッタ成膜し、その後プラズマ発生器においてSi金属およびTi金属を酸化させ、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 混合膜を成膜する。膜厚が106 nmに達したところで、第1シャッタ141および第2シャッタ142を閉め、 $M_1$ 膜の成膜を停止する。

## 【0069】

ついで、第1カソード121の電力および第2カソード122の電力を変更し（SiターゲットとTiターゲットへ供給する電力の比は3：1。）、第1シャッタ141および第2シャッタ142を開け、M<sub>2</sub>膜の成膜を開始する。膜厚が95nmに達したところで、第1シャッタ141および第2シャッタ142を閉め、M<sub>2</sub>膜の成膜を停止する。

## 【0070】

次に、第1シャッタ141を閉めたまま、第2シャッタ142を開け、H膜の成膜を開始する。膜厚が122nmに達したところで、第2シャッタ142を閉め、H膜の成膜を停止する。

## 【0071】

最後に、第2シャッタ142を閉めたまま、第1シャッタ141を開け、L膜の成膜を開始する。膜厚が94nmに達したところで、第1シャッタ141を閉め、L膜の成膜を停止する。以上の方法により、4層AR膜が製造される。

## 【0072】

## 4) 4層AR膜評価

例1および例2により製造される4層AR膜付きガラス基板の反射率を分光光度計（日立製作所製：U4000）により測定する。

## 【0073】

その結果、例1の4層AR膜付きガラス基板の可視光反射率は0.4%程度で設計値と同等であるのに対し、例2の4層AR膜付きガラス基板の可視光反射率は、酸化が不十分であり膜が吸収膜となっているため、設計値と大きく差を生じており、設計値どおりのAR膜が製造されていないことが確認される。

## 【0074】

## 【発明の効果】

本発明のスパッタ装置を用いることにより、成膜速度を落とすことなく、化学量論的に完全な組成を有し、設計値と合致した屈折率を有する混合膜を形成でき、この混合膜を積層することにより、設計値に合致した特性を有する高性能な多



層膜、特に光学多層膜を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の実施形態に係るスパッタ装置の構成を示す平面模式図。

【図 2】 本発明の別の実施形態に係るスパッタ装置の構成を示す平面模式図。

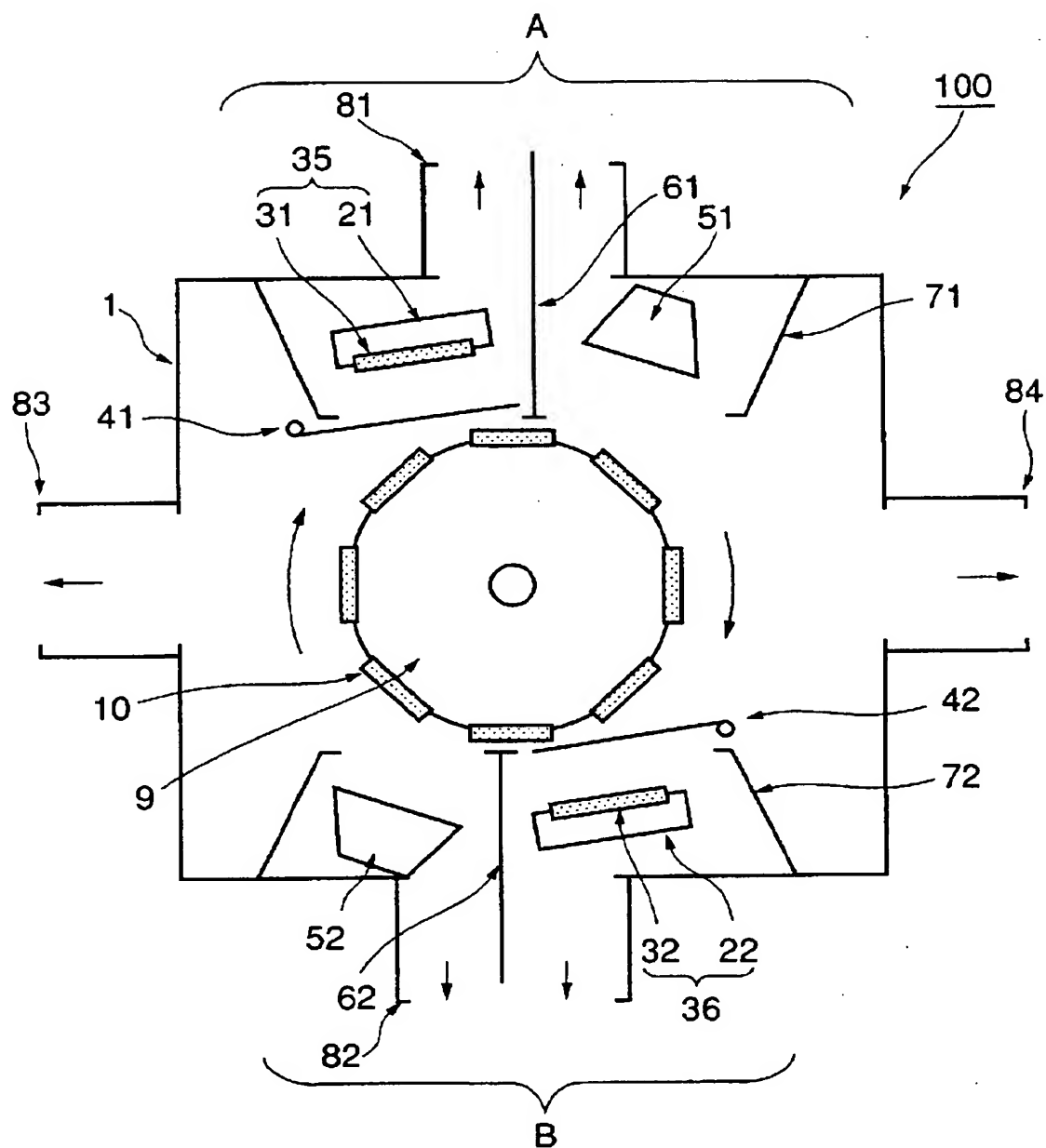
【図 3】 従来のスパッタ装置の構成を示す平面模式図。

【符号の説明】

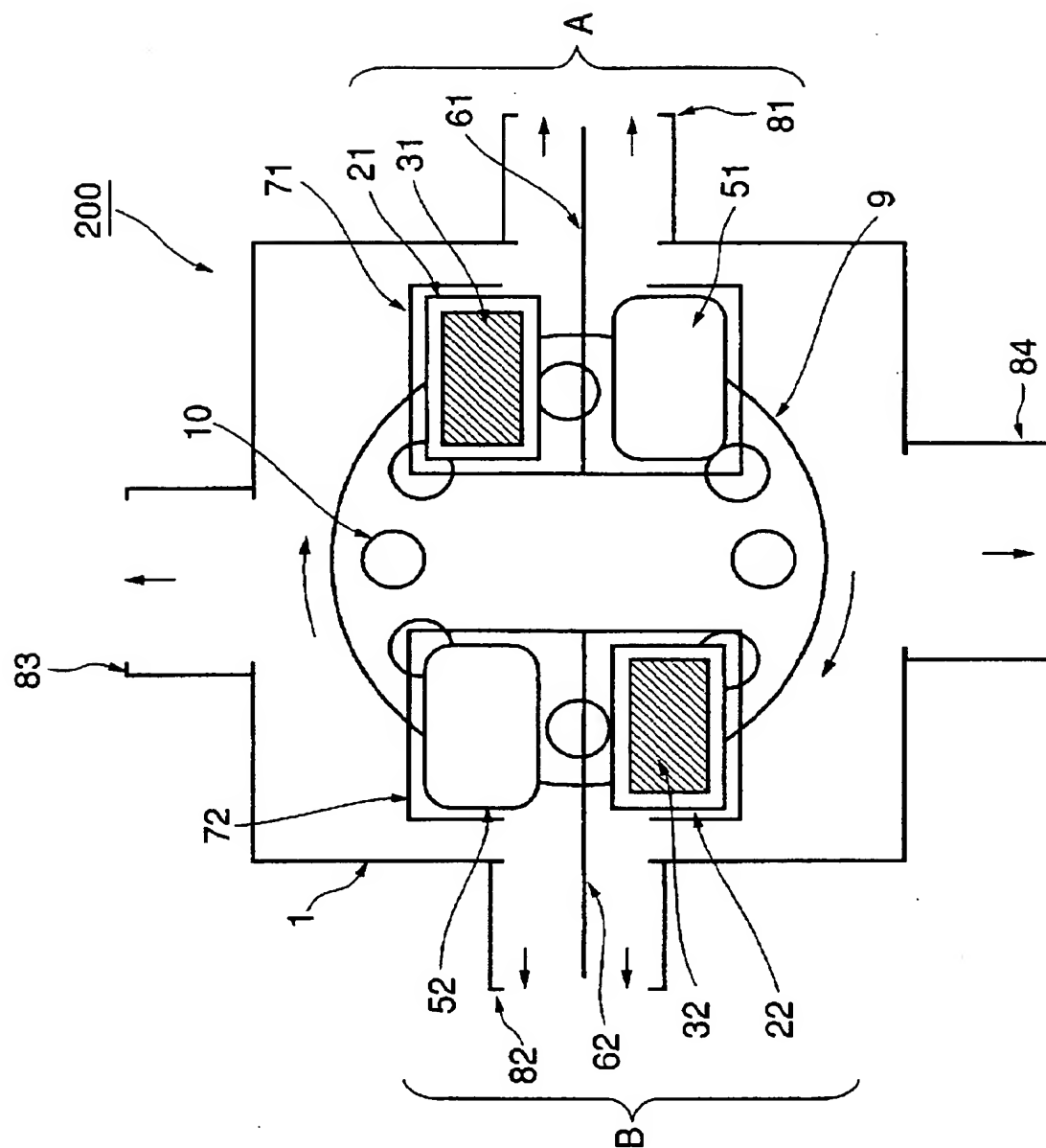
- 1、101：真空槽
- 9、109：基板ホルダ
- 10、110：基板
- 21、121：第1カソード
- 22、122：第2カソード
- 31、131：第1ターゲット
- 32、132：第2ターゲット
- 35、135：第1スパッタ源
- 36、136：第2スパッタ源
- 41、141：第1シャッタ
- 42、142：第2シャッタ
- 51：第1プラズマ発生器
- 52：第2プラズマ発生器
- 151：プラズマ発生器
- 61、62：仕切り板
- 71、72、171、172：雰囲気分離カバー
- 81、82、83、84、181、182：排気ポート
- 100、200、300：スパッタ装置
- A：第1成膜エリア
- B：第2成膜エリア

【書類名】 図面

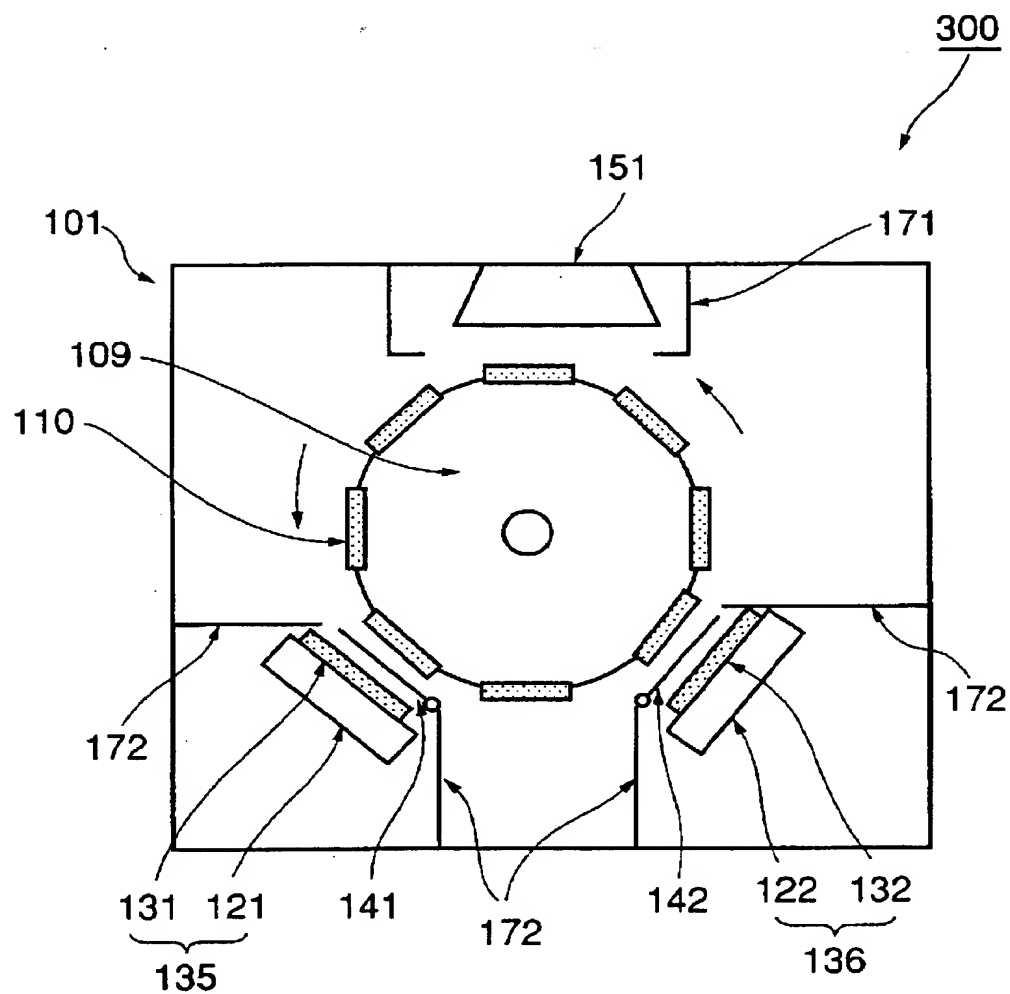
【図 1】



【図 2】



【図 3】



**【書類名】 要約書****【要約】**

**【課題】** 成膜速度を落とさずに、化学量論的に完全な組成を有し、かつ設計値と合致した屈折率を有する混合膜を製造するスパッタ装置、前記スパッタ装置より製造される混合膜、前記混合膜を含む多層膜の提供。

**【解決手段】** 真空槽 1 内に、回転可能に支持された円筒状の基板ホルダ 9 と、基板ホルダ 9 の外周面上に装着された基板 10 とを有するスパッタ装置 100 であって、真空槽 1 内に、第 1 成膜エリア A と第 2 成膜エリア B とを有し、第 1 成膜エリア A には第 1 スパッタ源 35 と第 1 プラズマ発生器 51 とを有し、第 2 成膜エリア B には第 2 スパッタ源 36 と第 2 プラズマ発生器 52 とを有し、第 1 スパッタ源 35 と第 1 プラズマ発生器 51 とは相互に区画され、かつ第 2 スパッタ源 36 と第 2 プラズマ発生器 52 とは相互に区画されているスパッタ装置。

**【選択図】 図 1**

特願 2 0 0 3 - 0 2 0 1 9 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 0 0 4 4 ]

1. 変更年月日	1 9 9 9 年 1 2 月 1 4 日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都千代田区有楽町一丁目 1 2 番 1 号
氏 名	旭硝子株式会社